

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 861.238

N° 1.299.549

Classification internationale

C 10 I

Combustible gazeux contenant comme produit odorant de l'alphaméthyle-triméthylène-sulfure.

Société dite : LABORATORI RIUNITI STUDI E RICERCH E S. P. A. résidant en Italie.

Demandé le 9 mai 1961, à 13^h 52^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 juin 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 30 de 1962.)

(Demande de brevet déposée en Italie le 12 mai 1960, sous le n° 8.363/1960, au nom de la demanderesse.)

La présente invention se rapporte à un odorant pour combustibles gazeux, et plus particulièrement à un composé volatil à employer comme odorant pour le gaz naturel. En général, le gaz naturel ainsi que de nombreux combustibles gazeux ne possèdent pas une odeur suffisante pour signaler leur présence lorsqu'il se produit des fuites dans les réservoirs, les conduites et les récipients dans lesquels ils sont contenus.

Les gazoducs par lesquels le gaz est transporté et les appareillages dans lesquels il est employé peuvent présenter des fissurations qui laissent échapper des quantités notables de gaz et peuvent donner lieu à la formation de mélanges explosifs d'air et de gaz.

Pour rendre ces pertes propres à être décelées rapidement et pour éviter les risques d'explosion et de toxicité, il est nécessaire d'incorporer un odorant au combustible gazeux. Un odorant idéal devrait donner au gaz combustible une odeur caractéristique et distinctive, sans influencer les autres propriétés du gaz et il devrait donc avoir les caractéristiques suivantes :

- 1° Être inoffensif (ni toxique ni nauséux);
- 2° Avoir une odeur pénétrante et intense;
- 3° Ne pas donner d'accoutumance;
- 4° Ne pas être corrosif;
- 5° Être insoluble dans l'eau;
- 6° Être stable et résistant à l'oxydation;
- 7° Ne pas être absorbé ni par les conduites ni par les compteurs;
- 8° Brûler complètement, sans donner naissance à des produits nocifs ou odorants;
- 9° Apporter seulement la quantité minimum de soufre au gaz.

Tous les odorants adoptés en pratique sont des composés soufrés, organiques ou des mélanges de tels composés.

Par mieux, on trouve des sulfures aliphatiques,

des polysulfures, des mercaptans, le tétrahydro-thiophène, etc.

Les mercaptans possèdent l'intensité d'odeur maximale mais ils sont instables au point de vue chimique, car ils s'oxydent facilement en présence de fer, d'oxyde de fer ou de très faible concentrations d'oxygène dans le gaz, en donnant naissance à des bisulfures qui ont une intensité d'odeur faible ou nulle.

Les composés sulfurés cycliques sont chimiquement les plus stables de tous les composés sulfurés ils ne donnent pas d'accoutumance et, de ce fait, ils constituent les meilleurs odorants pour gaz.

Le brevet des Etats-Unis n° 2.064.805 du 17 décembre 1929 décrit à titre d'odorant, une huile obtenue à partir des boues acides de fractions pétrolières qui contiennent, à titre de composés actifs, des sulfures organiques du type à noyau hétérocyclique saturé. Cet odorant est supérieur aux mercaptans en ce qui concerne la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation mais il comporte deux inconvénients :

1° La nécessité d'utiliser une quantité importante d'odorant généralement d'environ 350 kg/1 000 000 m³ de gaz;

2° La condensation des constituants les plus lourds de l'odorant dans les conduites de transport à haute pression.

Parmi tous les odorants utilisés, certains ne sont pas très perceptibles ni faciles à distinguer ou encore, s'ils sont perceptibles, ils peuvent être nocifs pour les usagers.

Pour certains autres odorants, la concentration nécessaire est excessivement élevée.

La concentration qu'il est nécessaire de donner à l'odorant dans le gaz pour produire une odeur distincte et pénétrante constitue un facteur important dans le choix d'un désodorant.

La demanderesse a constaté qu'un odorant qui

se rapproche beaucoup des exigences idéales décrites ci-dessus est constitué par un sulfure cyclique saturé, l'alphaméthyle-triméthylène-sulfure.

L'odorant selon la présente invention est distinctement perceptible lorsqu'il est présent à la concentration de 3,33 kg/1 000 000 m³ de gaz, tandis que les autres sulfures cycliques connus doivent être utilisés à des concentrations notablement supérieures.

Le gaz odorisé à l'alpha-méthyle-triméthylène-sulfuré possède une caractéristique « odeur de gaz » et il est facilement décelable sans équivoque possible bien avant qu'on n'atteigne les concentrations de mélanges explosif ou toxiques.

En outre, il ne donne pas d'accoutumance et ne produit aucune action physiologique indésirable telle que des irritations de la peau ou des larmoiements.

L'alpha-méthyle-triméthylène-sulfure a les propriétés chimiques suivantes :

Formule chimique : C_4H_8S $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$

Poids moléculaire : 88,1;

d_{40}^{20} 0,9 530;

N_{20}^{20} 1,48 448;

Point d'ébullition à 760 mmHg 106 °C;

Soufre en poids % 36,32;

Apport de soufre au gaz à la concentration d'emploi 1,2 g/1 000 m³;

Température de décomposition thermique : > 520 °C;

Viscosité à 25 °C est 0,72;

Point de congélation environ — 123 °C;

Point d'inflammabilité : 19-20 °C.

L'alpha-méthyle-triméthylène-sulfure est hautement volatil, il est insoluble dans l'eau, il brûle complètement sans laisser aucun résidu.

En outre, il ne provoque pas de corrosion dans le circuit du gaz qu'on a odorisé au moyen de ce produit et il n'engendre pas de dépôts dérivés de ces corrosions dans les appareillages de mesure et d'utilisation.

Il possède en outre un haut degré de stabilité thermique et une résistance élevée à l'oxydation de la part de petites quantités d'oxygène éventuellement présentes dans le gaz. Une autre propriété importante de l'alpha-méthyle triméthylène-sulfure est la faible quantité de soufre qu'il apporte au gaz, à savoir 1,2 milligramme par mètre cube lorsqu'il est employé à la concentration de 3,3 kg/1 000 000 m³ de gaz.

L'apport de soufre dans le méthane est en effet donné par le rapport :

$$\frac{333\ 000}{100\ 000} \cdot \frac{36,32}{100} = 1,2 \text{ mg/m}^3$$

On a effectué de nombreuses expériences en employant l'odorant décrit ci-dessus.

Tout d'abord on a effectué une série d'expériences

ces dans le but de calculer quelle est la concentration minimale d'alpha-méthyle-sulfure qu'on peut employer pour odoriser le gaz naturel.

On a ensuite établi la comparaison entre le pouvoir odorant de l'alpha-méthyle-triméthylène-sulfure et celui des odorants à base de tétrahydro-thiophène.

A cet effet, on a recouru à « l'épreuve de la chambre », dans laquelle, après avoir introduit des quantités connues d'odorants, on faisait entrer cinq observateurs qui devaient exprimer un jugement sur l'intensité de l'odeur perçue et classer ce jugement au moyen d'un nombre de 0 à 10, en attribuant à 0 la signification d'odeur « faible », à 5, la signification d'odeur « forte » et à 10 celle de « très forte ».

Les observateurs devaient également exprimer un jugement quant au type de l'odeur et au degré plus ou moins élevé d'accoutumance. Dans l'odorisation de la pièce, l'odorant à base de tétrahydro-thiophène a été utilisé dans la quantité de 0,1 mg par mètre cube d'air tandis que l'alpha-méthyl-triméthylène-sulfure a été utilisé dans la quantité de 0,025 mg/m³ d'air dans la première épreuve prise comme référence et de 0,033 mg/m³ d'air dans les épreuves suivantes.

A partir de ces épreuves, on a obtenu les moyennes totales suivantes :

Alpha-méthyle-triméthylène-sulfure mg/m ³	0,025
Tétrahydro-thiophène, mg/m ³	0,033
	0,1
Moyenne totale des cinq observateurs.....	5
	6,96
	6,08

Dans toutes les épreuves, l'alpha-triméthyle-sulfure s'est révélé supérieur à l'odorant à base de tétrahydro-thiophène bien qu'étant employé à une concentration trois fois plus faible, sans donner lieu à aucune accoutumance.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un combustible hydrocarbure gazeux ayant une caractéristique odeur de gaz, intense et pénétrante mais incapable de produire des irritations de la peau, des larmoiements ou autres actions physiologiques indésirables, ce gaz étant dépourvu d'odeur lorsqu'il est brûlé, caractérisé en ce qu'il contient comme produit odorant de l'alpha-méthyle-triméthylène-sulfure à la concentration d'au moins 2,5 kg et de préférence 3,3 kg par 1 000 000 m³ de gaz;

2° Un combustible selon 1°, présentant la particularité de contenir de l'alpha-méthyle-triméthylène-sulfure en mélange avec d'autres odorants communément employés.

Société dite :

LABORATORI RIUNITI STUDI E RICERCA S. r. l.

Par procuration :

Pierre BROR